

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-342377

(43)Date of publication of application : 14.12.2001

(51)Int.CI. C09C 1/00
B01J 2/00
B22F 1/02
C08J 3/12
G03G 9/087
// C08L101:00

(21)Application number : 2000-160888 (71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

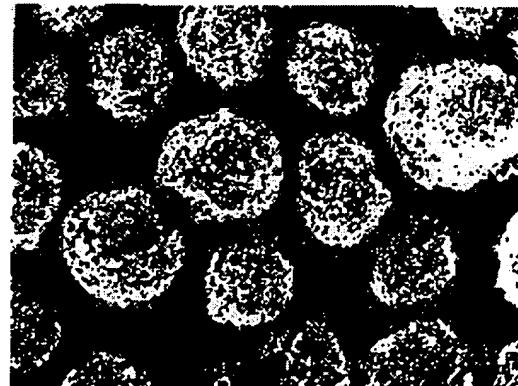
(22)Date of filing : 30.05.2000 (72)Inventor : KUSHINO MITSUO
ANDO KEIKO
MORIKAWA MAMIKO

(54) COMPOSITE PARTICLES AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide cost favorable composite particles wherein mother particles can adhere to daughter particles extremely strongly, neither the mother particles gather together among themselves to coarse aggregates, nor the daughter particles do, and each particle is uniform and stable, and to provide a method for manufacturing the composite particles.

SOLUTION: The composite particles are prepared by subjecting to a mixing treatment mother particles having a functional group (A) on the surface and daughter particles having a functional group (B) reactable with the functional group (A) on the surface in order to coat the surface of the mother particles with the daughter particles.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-342377

(P2001-342377A)

(43)公開日 平成13年12月14日 (2001.12.14)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマ-ト(参考)
C 09 C 1/00		C 09 C 1/00	2 H 00 6
B 01 J 2/00		B 01 J 2/00	B 4 F 07 0
B 22 F 1/02		B 22 F 1/02	B 4 G 00 4
C 08 J 3/12	C E R	C 08 J 3/12	C E R Z 4 J 03 7
G 03 G 9/087		C 08 L 101:00	4 K 01 8
	審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 8 頁) 最終頁に統く		

(21)出願番号 特願2000-160888(P2000-160888)

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(22)出願日 平成12年5月30日 (2000.5.30)

(72)発明者 串野 光雄

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72)発明者 安藤 恵子

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(74)代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外4名)

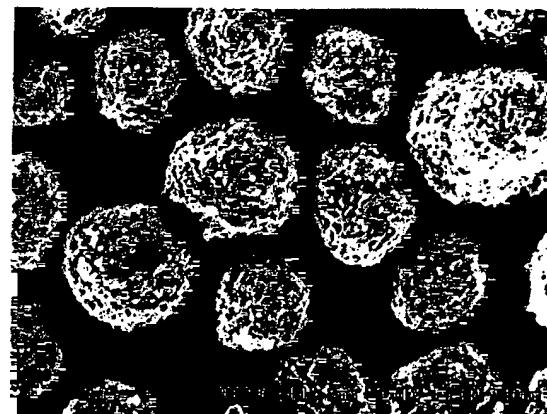
最終頁に統く

(54)【発明の名称】複合粒子およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】母粒子に子粒子を極めて強固に付着でき、母粒子同士、子粒子同士が粗大凝集化することなく、粒子個々が均一かつ安定で、コスト的に有利な複合粒子およびその製造方法を提供する。

【解決手段】官能基(A)を表面に有する母粒子と、該官能基(A)と反応し得る官能基(B)を表面に有する子粒子とを混合処理することにより、該母粒子の表面に該子粒子が被覆されてなることを特徴とする複合粒子およびその製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 官能基(A)を表面に有する母粒子と、該官能基(A)と反応し得る官能基(B)を表面に有する子粒子とを混合処理することにより、該母粒子の表面に該子粒子が被覆されてなることを特徴とする複合粒子。

【請求項2】 前記官能基(B)が、前記官能基(A)と共有結合し得る官能基であることを特徴とする請求項1に記載の複合粒子。

【請求項3】 官能基(A)を表面に有する母粒子と、該官能基(A)と反応し得る官能基(B)を表面に有する子粒子とを分散媒体存在下で混合処理することを特徴とする複合粒子の製造方法。

【請求項4】 前記混合処理に供する粒子濃度が、前記分散媒体に対して10体積%以上あることを特徴とする請求項3に記載の複合粒子の製造方法。

【請求項5】 前記混合処理が、20~200°Cで行われることを特徴とする請求項3または4に記載の複合粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規な複合粒子およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、大径の粒子(母粒子)の表面を小径の粒子(子粒子)で被覆した複合粒子は、母粒子の物性と子粒子の物性とを合わせて有する新材料として、塗料工業、プラスチック工業、電子工業、生化学・医学分野などで注目されている。

【0003】 このような複合粒子及びその製造方法としては、現在までに多くの研究開発がなされており、大きく分けて以下の3つの製法が挙げられる。

【0004】 (1) 乾式法；特開昭63-240937号公報には、乾式法での複合粒子の製造方法として、数平均粒子径が1~200μmの母粒子と数平均粒子径が母粒子の数平均粒子径の1/5以下である被覆層形成材料の子粒子とを気流中で高速攪拌して得られる、芯物質としての母粒子と該母粒子表面上に形成された被覆層形成材料の被覆層とからなるマイクロカプセル化微粒子が記載されている。さらに、母粒子と子粒子との気流中での高速攪拌は、攪拌翼付き容器内で、攪拌翼の周速度が15m/秒以上必要であり、母粒子と子粒子と全体の濃度も容器内容積1リットル当たり10~100gとなるように調整しなければならないことも記載されている。

【0005】 そして、上記公報に記載の製法により得られるマイクロカプセル化微粒子では、母粒子を割ったり、融着させることなく、その表面に均一に、かつ厚く被覆層を形成することができ、塗料、紙、電子材料、電子写真、生化学用単体、化粧品、医薬品、触媒、農薬、

食品などの広い分野に使用することができ、特に電子写真の分野で解像度が高く、良好な画像が得られるトナーとして有効に利用することができるとするものである。

【0006】 しかしながら、上記公報に記載の製法により得られるマイクロカプセル化微粒子では、実施例に用いられているような高性能な高速攪拌装置を用いても1台で数十kg/day程度であり、生産性が非常に悪いため、処理コストが高く、製品自体が非常に高価になるため、実用上、医薬や液晶用導電性スペーサ等の用途に限定されていた。

【0007】 さらに、母粒子上に子粒子を物理的な力で定着させるため、球形などの比較的円滑な面の処理は可能であるが、扁平状、鱗片状、針状、棒状などの異形粒子および凹凸の激しいものへの処理は困難であるとする技術的に克服困難な問題があった。

【0008】 (2) ヘテロ凝集法；特開平3-190934号公報には、ヘテロ凝集法による無機有機複合粒子の製造方法として、官能基を有する単量体Aと該単量体Aと共重合可能な他の単量体Bとの共単量体を、該共単量体は溶解し該共単量体に基づく共重合体は溶解しない溶剤中で重合することによって得られた真球状重合体粒子を、該真球状重合体粒子よりも小さい被覆材粒子を有する水性分散液中に分散させた上で、該水性分散液を凝集させることを特徴とする複合粒子の製造方法が記載されている。さらに、具体的に、該水性分散液を凝集させるには、大きさと電荷の異なる2種類の球状粒子を混合すると該2種類の球状粒子の一方が静電結合(分散力)により他方の表面に吸着される現象を利用するヘテロ凝集法を用い、該重合体粒子とは電荷の異なる該水性分散液を組み合わせて該重合体粒子表面に該被覆材粒子を吸着させるものである。特に粒子の表面電位は系のpHにより変化するから、静電結合(分散力)を高める上で、重合体粒子と被覆材粒子との表面電位の差が最も大きくなるpHに系を調節することが望ましいことも記載されている。すなわち、ヘテロ凝集法により、母粒子と子粒子を水中に分散、それぞれの粒子の表面電位差が最大となるpHで凝集させ複合粒子を生成する方法が記載されているといえる。

【0009】 そして、上記公報に記載の製法では、単量体Aの官能基が重合体粒子の表面に配向して形成されるため、表面に当該官能基を有する重合体粒子は溶剤中に安定に分散し、粒子相互の会合も殆どなく、かつ官能基極性や官能基濃度を調節して表面電位を制御できることから、種々な被覆材粒子を被覆可能であり、得られる複合粒子の真球度及び粒径均一度を高めることができるというものである。

【0010】 しかしながら、本発明者らが、上記ヘテロ凝集法につき確認したところ、処置濃度を10体積%程度に高めると子粒子同士、母粒子同士の凝集が増加することが確認された。すなわち、公報に記載されていない

が、水性分散液中の子粒子及び母粒子双方を低濃度に制限することが重要であるとの知見を得た。そのため、上記(1)と同様に生産性を高めるには一定の限界があり、また品質的にも製造過程で子粒子同士または母粒子同士の粗大凝集物が製品に混入され性能の低下につながるなどの問題があることがわかった。

【0011】さらに、上記公報に記載の製法を金属粒子や無機粒子に応用すべく検討したが、ヘテロ凝集させる際にpH調整する、酸またはアルカリにより金属粒子を酸化する、あるいは金属および無機粒子を部分溶解するなどの問題があり、粒子形状を球状に保持できず、静電結合により粒子表面を均一に被覆する事ができないなど、新たな技術的課題が生じることがわかった。

【0012】(3)物理的被覆法：本発明者は、特開平6-175402号公報にて、重合性单量体を着色剤および／または磁性粉の存在下に懸濁媒体中に懸濁させて、重合を行ない、得られる着色球状微粒子を懸濁媒体より濾過分離して湿潤ケーキとし、この湿潤ケーキに電荷制御剤を添加した後、乾燥処理を行ない、解碎してトナーを得ることを特徴とする電子写真用トナーの製造方法を提案している。

【0013】上記公報の製法によれば、トナー粒子に配合される電荷制御剤を、各トナー粒子に対して効率よく、従来の乾燥粉体同士の混合により固着させる場合に比して強固にかつ均一に固着させることができるものであり、さらに電荷制御剤として湿性状態のものを用いることができるため、コスト的に有利なものとなる。

【0014】しかしながら、融着状態にある着色球状微粒子同士を解碎してトナー粒子を得る段階で、着色球状微粒子が変形すると共に一部欠損することもあるため、着色球状微粒子個々の均一な処理は不可能であり、また、着色球状微粒子への電荷制御剤(微細な子粒子)の固着は、物理的な付着に過ぎず、固着強度が極めて低いため、電子写真用トナー以外の適用が制限されるという問題があった。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、母粒子に子粒子を極めて強固に付着でき、母粒子同士、子粒子同士が粗大凝集化することなく、粒子個々が均一かつ安定で、コスト的に有利な複合粒子およびその製造方法を提供するものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来法による上記問題点を解決すべく、新規な複合粒子およびその製造方法について鋭意検討した結果、互いに反応し得る官能基を表面に有する母粒子と子粒子を混合処理することにより、母粒子表面に子粒子を付着させることで上記目的を達成し得ることを見出し、かかる知見に基づき本発明を完成するに至ったものである。

【0017】すなわち、本発明の目的は、(1)官能

基(A)を表面に有する母粒子と、該官能基(A)と反応し得る官能基(B)を表面に有する子粒子とを混合処理することにより、該母粒子の表面に該子粒子が被覆されてなることを特徴とする複合粒子により達成される。

【0018】また、本発明の目的は、(2)前記官能基(B)が、前記官能基(A)と共有結合し得る官能基であることを特徴とする上記(1)に記載の複合粒子によっても達成される。

【0019】本発明の他の目的は、(3)官能基(A)を表面に有する母粒子と、該官能基(A)と反応し得る官能基(B)を表面に有する子粒子とを分散媒体存在下で混合処理することを特徴とする複合粒子の製造方法によっても達成される。

【0020】また、本発明の他の目的は、(4)前記官能基(B)が、前記官能基(A)と共有結合し得る官能基であることを特徴とする上記(3)に記載の複合粒子の製造方法によっても達成される。

【0021】本発明の他の目的は、(5)前記混合処理に供する粒子濃度が、前記分散媒体に対して10体積%以上であることを特徴とする上記(3)または(4)に記載の複合粒子の製造方法によっても達成される。

【0022】本発明の他の目的は、(6)前記混合処理が、20～200°Cで行われることを特徴とする上記(3)～(5)のいずれか1つに記載の複合粒子の製造方法によっても達成される。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明の複合粒子は、官能基(A)を表面に有する母粒子と、該官能基(A)と反応し得る官能基(B)を表面に有する子粒子とを混合処理することにより、該母粒子の表面に該子粒子が被覆されてなることを特徴とするものである。これにより、従来の乾式法、ヘテロ凝集法、物理的被覆法などでは、十分でなかった母粒子と子粒子との固着強度、母粒子同士や子粒子同士の粗大凝集化、さらには複合粒子個々の表面が不均一であったり不安定な被覆層を形成しやすいほか、コスト面にも不利であった点を解決することができる。ここで、母粒子とは、複合粒子の中心粉体となる微粒子をいい、子粒子とは、複合粒子の被覆粉体となる微粒子をいう。

【0024】まず、本発明に用いることのできる母粒子および子粒子としては、いずれにおいても特に制限されるものではなく、双方の粒子ともに有機粒子、無機粒子(金属粒子を含む)のいずれであってもよい。また、母粒子および子粒子の構造は、双方の粒子ともに単層構造であってもよいし、核粒子表面を被覆粒子または被覆成分で被覆した多層構造であってもよく、例えば、液体物質または固体物質微粉末を吸収または吸着させた多孔性核粒子を被覆粒子または被覆成分で被覆したマイクロカプセル化粒子、核粒子を高分子で被覆した高分子被覆粒子、核粒子を被覆粒子で被覆した複合粒子などが利用可

能である。

【0025】上記有機系粒子の例としては、架橋、非架橋の樹脂微粒子、有機顔料、ワックス類等を挙げることができる。架橋および非架橋の樹脂微粒子としては、例えば、スチレン系樹脂微粒子、アクリル系樹脂微粒子、メタクリル系樹脂微粒子、ポリエチレン系樹脂微粒子、ポリプロピレン系樹脂微粒子、シリコーン系樹脂微粒子、ポリエステル系樹脂粒子、ポリウレタン系樹脂微粒子、ポリアミド系樹脂微粒子、エポキシ系樹脂微粒子、ポリビニルブチラール系樹脂微粒子、ロジン系樹脂微粒子、テルペン系樹脂微粒子、フェノール系樹脂微粒子、メラミン系樹脂微粒子、グアニン系樹脂微粒子等が挙げられる。

【0026】上記無機粒子の例としては、例えば、アルミナ、二酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、酸化鉄、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニア、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ微粉体、炭化ケイ素、窒化ケイ素、炭化ホウ素、炭化タンゲステン、炭化チタン、カーボンブラック等、金属粒子の例としては、金、白金、パラジウム、銀、ルテニウム、ロジウム、オスミウム、イリジウム、鉄、ニッケル、コバルト、銅、亜鉛、鉛、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、ジルコニア、モリブデン、インジウム、アンチモン、タンゲステン等、およびこれらの合金などの粉末ないし粒子が挙げられる。

【0027】上記母粒子または子粒子の表面の官能基としては、双方の官能基間で化学的に結合し得る組み合わせとなるように任意に選択し得るものであり、特に制限されるものではない。双方の粒子表面の選択可能な官能基としては、例えば、アジリジン基、オキサゾリン基、エポキシ基、チオエポキシ基、アミド基、イソシアネート基、アセトアセチル基、カルボキシル基、カルボニル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アルデヒド基、メルカプト基、スルホン基などが挙げられる。なお、これらの官能基は、例えば、当該官能基を有する単量体を含む重合生单量体組成物を用いて乳化、懸濁重合などにより樹脂粒子を製造することで当該官能基が粒子表面に存在するようにしたものであってもよいし、粒子と化学結合（錯体形成を含む）を行う化合物を用いて粒子表面に官能基を導入したものであってもよいし、粒子に化学結合（錯体形成を含む）を行う化合物を用いて粒子表面に当該化合物を化学結合し、さらにこの化合物に官能基を有する化合物を反応させることで粒子表面に官能基を導入したものであってもよいなど、特に制限されるものではない。

【0028】上記官能基の組み合わせとしては、具体的には、共有結合、イオン結合、金属結合、もしくは配位

結合を形成し得る組み合わせであり、好ましくは共有結合、金属結合、もしくは配位結合を形成し得る官能基の組み合わせ、より好ましくは共有結合を形成し得る官能基の組み合わせである。

【0029】母粒子表面に子粒子を固着させる方法としては、分散媒体存在下での前記母粒子と前記子粒子との混合処理が好ましい。このように処理することで、粒子に過剰な衝撃力を加えて物性を損なうことなく、また母粒子の形状や凹凸に関わらず個々の粒子に対して子粒子を均一に付着させることができる。

【0030】また、母粒子の体積平均粒子径としては、最終的に得られる複合粒子の用途等によっても左右されるものであるために、特に限定されるものではないが、通常 $0.1\sim1000\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5\sim500\mu\text{m}$ 、より好ましくは $1.0\sim100\mu\text{m}$ の範囲である。該母粒子の体積平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 未満の場合には、母粒子自体の凝集力が強く一次粒子に分散することが困難であり、かつ子粒子と混合した際にも母粒子どうしの凝集が発生しやすい。一方、該母粒子の体積平均粒子径が $1000\mu\text{m}$ を越える場合には、複合化処理は可能であるが、分散媒体中で処理を行うことの優位性が生じない。

【0031】一方、子粒子の体積平均粒子径は、上記母粒子の体積平均粒子径の $1/3$ 以下、好ましくは $1/5$ 以下、より好ましくは $1/10$ 以下である。子粒子の体積平均粒子径が上記母粒子の体積平均粒子径の $1/3$ より大きい場合には、付着状態が安定せず、母粒子、子粒子の過凝集体が生成する。

【0032】次に、本発明の複合粒子の製造方法は、粒子表面に官能基を有する母粒子と、該母粒子の官能基と反応しうる官能基を粒子表面に有する子粒子とを分散媒体存在下で混合処理することを特徴とするものである。当該製法により、母粒子に子粒子を極めて強固に付着でき、母粒子同士、子粒子同士が粗大凝集化することなく粒子個々が均一かつ安定的に製造でき、さらにハイソリッド処理が可能で、生産性に優れ、コスト的に有利である。

【0033】本発明の製造方法に用いることのできる母粒子および子粒子（粒子の種類、構造、粒子径、表面官能基の種類など）については、すでに本発明の複合粒子の説明において詳述したとおりであるので、ここでは重複をさけるためその説明は省略する。

【0034】上記分散媒体としては、特に限定されるものではないが、例えば、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール類；流動パラフィン、デカン、デセン、メチルナフタレン、デカリン、ケロシン、ジフェニルメタン、トルエン、ジメチルベンゼン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、プロピルベンゼン、シクロヘキサン、部分水添されたトリフェニル等の炭化水素；ポリ

ジメチルシロキサン、部分オクチル置換ポリジメチルシロキサン、部分フェニル置換ポリジメチルシロキサン、フルオロシリコーンオイル等のシリコーンオイル；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、プロモベンゼン、クロロビフェニル、クロロジフェニルメタン等のハロゲン化炭化水素；ダイフロイル（ダイキン工業株式会社製）、デムナム（ダイキン工業株式会社製）の等のフッ化物；安息香酸エチル、安息香酸オクチル、フタル酸ジオクチル、トリメリット酸トリオクチル、セバシン酸ジブチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ドデシル等のエステル化合物等を挙げることができ、これらを1種単独または2種以上を併用して用いることができる。

【0035】上記混合処理に供する粒子濃度は、母粒子および子粒子の種類や粒子径などによっても異なるが、上記分散媒体に対して通常10体積%以上、好ましくは20体積%以上、より好ましくは30体積%以上である。混合処理に供する粒子濃度が10体積%未満の場合には、母粒子と子粒子との接触確率が低下することから処理に長時間を要し、また経済的にも好ましくない。

【0036】さらに体積平均粒子半径aの母粒子1個を体積平均粒子半径bの子粒子で被覆する際の理論被覆数Nmを、F. K. Hansenらの式に基づき、

$$Nm = 2\pi(a+b)^2/3b^2$$

と定義した場合に、子粒子の粒子濃度は、前記母粒子1個に対して通常0.3~2×Nm、好ましくは0.5~1.5×Nm、より好ましくは0.8~1.2×Nmの範囲を満足するように調整されてなるものである。母粒子1個に対して2×Nmを越える場合には、残存子粒子が増えるのみで経済的に好ましくない。

【0037】また、上記反応条件としては、母粒子および子粒子の官能基の種類や粒子濃度や粒子比重などにより異なるが、反応温度は20~200℃、好ましくは30~150℃、より好ましくは40~120℃の範囲である。また、攪拌速度は母粒子と子粒子を均一に分散させられる速度であればよい。

【0038】なお、上記粒子表面に官能基を有する母粒子および子粒子の合成方法としては、特に制限されるものではなく、従来公知の微粒子製造技術および微粒子表面への官能基の導入技術を適宜利用することができるものであり、ここでは、代表的な合成方法につき以下に簡単に説明するが、本発明の母粒子および子粒子の合成方法がこれらに制限されるものでないことは言うまでもない。

【0039】(1) 有機化合物（有機高分子化合物を含む）から造られた粒子（本明細書中、単に有機粒子ともいう）

粒子表面に官能基を有する有機粒子の製造方法としては、特に制限されるものではなく、例えば、懸濁重合、乳化重合、あるいは分散重合といった粒子形成法を用い

ることができる。官能基の導入方法としては、官能基を有する单量体を1種以上含有させる方法、開始剤の切片を官能基として含有させる方法、分散剤や界面活性剤などから導入する方法などがあり、これらの方法を単独で、あるいは2種以上を併用して用いることもできる。さらに、このようにして導入した官能基と反応し得る官能基を有する化合物で粒子を処理することにより新たな官能基を導入することも可能である。

【0040】本発明に用いられる官能基を有する单量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸などのカルボキシル基を有するもの、β-ヒドロキシエチルアクリレート、β-ヒドロキシエチルメタクリレート、β-ヒドロキシプロピルアクリレート、β-ヒドロキシプロピルメタクリレート、アリルアルコールなどのヒドロキシル基を有するもの、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなどのメチロール基を有するもの、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレートなどのアミノ基を有するもの、アクリルアミド、メタクリルアミドなどの酸アミドを有するもの、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルアリルエーテルなどのグリシジル基を有するもの、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリンなどのオキサゾリル基を有するものなどがそれぞれ例示される。また、α-メタクリロキシプロピルトリメトキシラン、ビニルトリアセトキシラン、ビニルトリメトキシランなどの加水分解可能なシリル基を有するものも官能基の導入に用いることができる。

【0041】反応性の官能基を含まない单量体としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、iso-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、iso-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、iso-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、パーカルオロオクチルエチルメタクリレート、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、iso-ブチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、スチレン、α-メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、エチレン、プロピレン、イソブロピレン、クロロプロレン、ブタジエンなどを適宜用いることができる。

【0042】架橋性の单量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、エチレングリコール

ジメタクリレート、ジエチルグリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリルメタクリレート、*n*-ブチルアミノエチルメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、N, N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルサルファイド、ジビニルスルホン酸などの、分子内に2個以上の不飽和基を有する单量体などを必要に応じて用いることができる。

【0043】重合に用いる重合開始剤としては、例えば、ラウリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、2, 2-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2-アゾビス-2, 4-ジメチルバレオニトリルなどの油溶性開始剤、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの水溶性開始剤を、重合方法に応じて、1種または2種以上の混合物として用いることができる。

【0044】分散安定剤としては、例えば、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルキルエーテルなどの重合体、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩などのアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステルなどのノニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩などのカチオン性界面活性剤、ラウリルジメチルアミノキサイドなどの両性イオン界面活性剤などを、必要に応じて1種または2種以上併用して用いることができる。

【0045】(2) 無機化合物から造られた粒子(本明細書中、単に無機粒子ともいう)粒子表面に官能基を有する無機粒子(金属粒子を含む)の製造方法としては、特に制限されるものではなく、例えば、無機粒子表面に存在するヒドロキシル基などをそのまま利用する方法、化学的表面処理により新たに官能基を導入する方法などがある。表面処理剤としては、アーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アーグリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、アーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アーミノプロピルトリメトキシシラン、アーメルカブトプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤、反応性官能基を有するチタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤などの従来公知のものが使用できる。また、金属粒子の表面に対する官能基の導入方法としては、特に、本発明者らが提案してなる特開2000-39737号公報に記載の方法である、金属粒子をメルカブト化合物で処理する方法、さらにこの処理金属粒子を官能基を有する高分子化合物またはその单量体もしくはオリゴマーと混合処理する方法が好適に利用できる。さらに、このようにして導入し

た官能基と反応し得る官能基を有する化合物で粒子を処理することにより新たな官能基を導入することも可能である。

【0046】

【実施例】以下、本発明をより具体的に説明する。

【0047】合成例1

体積平均粒子径6 μmの銅粒子100質量部と、2, 4, 6-トリメルカブト-S-トリアジン0.27質量部、メタノール20質量部を混合し、攪拌しながら65°Cで30分間加熱した。これを冷却した後、未反応の2, 4, 6-トリメルカブト-S-トリアジンをメタノールで洗浄除去し、さらにテトラヒドロフランで洗浄した。この銅粒子と、エポキシ樹脂(YDCN-703、東都化成株式会社製)5質量部をテトラヒドロフラン25質量部に溶解した溶液とを混合し、攪拌しながら65°Cで30分間加熱した。これを冷却した後、未反応のエポキシ樹脂をテトラヒドロフランで洗浄除去し、50°Cの熱風乾燥機で24時間乾燥して、粒子表面にエポキシ基を有する銅粒子(1)を得た。

【0048】合成例2

スチレン57質量部、*n*-ブチルアクリレート33質量部、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン10質量部および2, 2-アゾビス(イソブチロニトリル)0.5質量部を用いて、重合性单量体組成物を調製した。この重合性单量体組成物をあらかじめ調整された0.13質量%ハイテノールN-08(ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸アンモニウム、第一工業製薬株式会社製、以下同様。)水溶液400質量部に投入し、T.K. ホモミキサー(特殊機化工業株式会社製)で分散させて懸濁液を得た。この懸濁液を窒素雰囲気下で重合粒子が沈降しない程度に全体を均一攪拌しながら、75°Cで6時間重合を行った。この重合液中の粒子の粒子径をコールター・マルチサイダーII(コールター社製)で測定した結果、体積平均粒子径が10.0 μmであった。このようにして、粒子濃度18.5質量%の、粒子表面にオキサゾリン基を有するポリマー粒子の懸濁液(1)を得た。ポリマー粒子を懸濁液より取り出し、そのガラス転移温度をDSC7(パーキンエルマー社製)で測定した結果、31°Cであった。

【0049】合成例3

反応容器に2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート95質量部と2-メタクリロイロキシエチルコハク酸5質量部、水400質量部を入れ、攪拌しながら70°Cに加熱した。過硫酸カリウム1質量部を加え、さらに攪拌しながら70°Cで5時間加熱し、ソープフリー乳化重合を行った。この重合液中の粒子の粒子径を粒度分布測定装置LA-910W(株式会社堀場製作所製)で測定した結果、体積平均粒子径が0.2 μmであった。このようにして、粒子濃度18.4質量%の、粒子表面にカルボキシル基を有するエマルション(1)を得た。

(7) 001-342377 (P2001-342377A)

【0050】合成例4

メチルメタクリレート85質量部、ジビニルベンゼン10質量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート5質量部、および2,2-アゾビス(イソブチロニトリル)0.5質量部を用いて、重合性单量体組成物を調製した。この重合性单量体組成物を、あらかじめ調整された0.25質量%ハイテノールN-08水溶液400質量部に投入し、ヒスコトロン(株式会社マイクロテック・ニチオン製)で分散させて懸濁液を得た。この懸濁液を窒素雰囲気下で重合粒子が沈降しない程度に全体を均一攪拌しながら、75°Cで6時間重合を行った。この重合液中の粒子の粒子径を合成例3と同様に測定した結果、体積平均粒子径が1.5μmであった。このようにして、粒子濃度18.8質量%の、粒子表面にヒドロキル基を有するポリマー粒子の懸濁液(2)を得た。

【0051】実施例1

合成例1で得た粒子表面にエポキシ基を有する銅粒子(1)100質量部(母粒子)とメタノール25質量部、合成例3で得た粒子表面にカルボキシル基を有するエマルション(1)27質量部(子粒子)を混合し、攪拌しながら65°Cで3時間加熱処理した。これを冷却し、メタノールで洗浄した後、50°Cの熱風乾燥機で乾燥して、ポリマー被覆銅粒子(1)を得た。走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、母粒子の表面が一様に子粒子で被覆されていることが確認された。

【0052】実施例2

合成例2で得た粒子表面にオキサゾリル基を有するポリマー懸濁液(1)100質量部(母粒子)と、合成例4で得た粒子表面にヒドロキシル基を有するポリマー懸濁液(2)75質量部(子粒子)を混合し、攪拌しながら50°Cで3時間加熱処理した。これを冷却し、水で洗浄した後、100°Cの熱風乾燥機で乾燥して、ポリマー複合粒子(1)を得た。走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、母粒子の表面が一様に子粒子で被覆され

ており、また、母粒子同士も融着していないことが確認された。

【0053】比較例1

合成例2のポリマー組成において、2-イソプロピル-2-オキサゾリンを使用しない以外は、合成例2と同様に重合を行い、体積平均粒子径10.7μm、粒子濃度18.1%の比較用ポリマー懸濁液(1)を得た。この比較用ポリマー懸濁液(1)と、合成例4で得た粒子表面にヒドロキシル基を有するポリマー懸濁液(2)を用いて、実施例2と同様の処理を行い、比較用ポリマー複合粒子(1)を得た。走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、母粒子の表面が子粒子で被覆されたような粒子は見られず、母粒子同士が融着した塊状の粗大凝集物であることが確認された。

【0054】

【発明の効果】本発明に係る複合粒子およびその製造方法では、ハイソリッド処理が可能で、処理量が多く工業的な生産が可能かつ安価に複合粒子を生産できる。

【0055】また、本発明では、物理的な衝撃力を加えないでの、粒子への影響が少なく物性を損なうことがない。

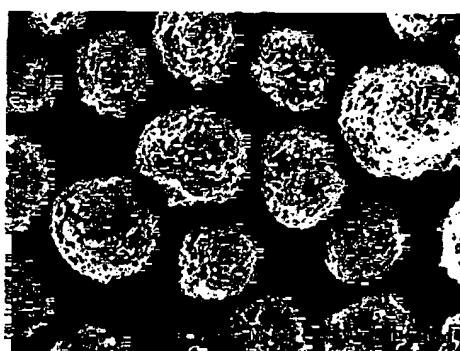
【0056】さらに、本発明では、分散溶剤存在下で処理することで、子粒子が自由に運動でき母粒子の形状および凹凸に関係なく反応できるため、個々の粒子に対して均一に処理できる。

【0057】また、本発明では、官能基(A)を表面に有する母粒子と、該官能基(A)と反応し得る官能基(B)を表面に有する子粒子とを混合処理することにより、該母粒子の表面に該子粒子が強固に固着された複合粒子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で得られたポリマー被覆銅粒子(1)のSEM写真の複写図面である。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.C1.7 識別記号 F I (参考)
// C08L 101:00 G03G 9/08 381

(72) 発明者 森川 真美子
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内

Fターム(参考) 2H005 AB03
4F070 AA18 AA32 AA46 AC76 AC83
AD04 AE27 BA02 BB02 BB08
DB04 DC02 DC05 DC14
4G004 BA00
4J037 AA02 AA04 AA05 AA06 AA08
AA09 AA10 AA11 AA15 AA17
AA18 AA19 AA21 AA22 AA25
AA26 AA27 AA29 CA02 CA03
CA09 CA11 CA12 CA15 CA16
CA20 CA23 CA24 CA26 CA29
CA30 CB28 CC01 CC03 CC11
CC12 CC13 CC15 CC16 CC22
CC23 CC24 CC26 CC27 CC28
CC29 DD05 DD30 EE03 EE08
EE11 EE47 EE48 FF15 FF17
FF23
4K018 BC22 BC28 BC29